

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 44 763 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 44 763.8
㉑ Anmeldetag: 30. 11. 95
㉒ Offenlegungstag: 5. 6. 97

㉓ Int. Cl.⁶:
C 09 D 201/04
C 09 D 183/08
C 09 D 185/00
C 09 D 163/00
B 05 D 7/02
B 05 D 7/16
C 03 C 17/32
C 04 B 41/63
C 04 B 41/83
C 08 J 7/04

DE 195 44 763 A 1

// C09D 201/06,183/07,E04B 1/92,B60R 1/00,B60J 1/00,B60R 13/10,9/04,B62D 29/04,H01L 31/0216

㉔ Anmelder:

Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

㉕ Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

㉖ Erfinder:

Kasemann, Reiner, 85635
Höhenkirchen-Siegersbrunn, DE; Schmidt, Helmut,
66130 Saarbrücken, DE; Jonschker, Gerhard, 66583
Spiesen-Elversberg, DE; Brück, Stefan, 66117
Saarbrücken, DE; Gerhard, Volker, 66125
Saarbrücken, DE; Mennig, Martin, 66287
Quierschied, DE

㉗ Verwendung einer fluorhaltige anorganische Polykondensate enthaltenden Beschichtungszusammensetzung

㉘ Beschrieben wird die Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente enthält, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens einen Teil der Zentralatome M jeweils mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 aliphatische Kohlenstoffatome aufweist, an die jeweils mindestens ein Fluoratom gebunden ist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist, zur Beschichtung von Oberflächen aus Metall, Kunststoffen, gegebenenfalls modifizierten Naturstoffen, Keramik, Beton, Ton und/oder Glas.

DE 195 44 763 A 1

Beschreibung

Die EP-A-587 667 (WO92/21729) beschreibt eine Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von fluorhaltigen anorganischen Polykondensaten sowie deren Herstellung.

Insbesondere beschreibt diese Druckschrift eine Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von Polykondensaten von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mindestens eines Elements M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente, wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen neben hydrolysierbaren Gruppen A auch nicht-hydrolysierbare kohlenstoffhaltige Gruppen B aufweist und das Gesamt-Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in den zugrundeliegenden monomeren Ausgangsverbindungen 10 : 1 bis 1 : 2 beträgt und 0,1 bis 100 Molprozent der Gruppen B Gruppen B' sind, die durchschnittlich 2 bis 30 Fluoratome aufweisen, die an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind.

Hinsichtlich bevorzugter Ausführungsformen und die Herstellung und Anwendung (Auftragung) derartiger Beschichtungszusammensetzungen wird hiermit ausdrücklich auf den Inhalt der WO92/21729 Bezug genommen.

Es wurde gefunden, daß derartige und ähnliche fluorhaltige Beschichtungszusammensetzungen für die verschiedensten Substrate geeignet sind und nach entsprechender Härtung zu Überzügen mit den unterschiedlichsten vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere Transparenz, Flexibilität, mechanische Beständigkeit und Abriebfestigkeit und ausgezeichnete Antihafteigenschaften gegenüber den unterschiedlichsten Substanzen (wie z. B. Wasser, Ölen, Schmutz, Staub, etc.) führen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente enthält, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens einen Teil der Zentralatome M jeweils mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 aliphatische Kohlenstoffatome aufweist, an die jeweils mindestens ein Fluoratom gebunden ist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist, zur Beschichtung von Oberflächen aus Metall, Kunststoffen, gegebenenfalls modifizierten Naturstoffen, Keramik, Beton, Ton und/oder Glas.

Die obigen Oberflächen aus Metall schließen auch Oberflächen aus Metallverbindungen ein. Beispielhaft sind als Metalle zu nennen Kupfer, Silber, Gold, Platin, Palladium, Eisen, Nickel, Chrom, Zink, Zinn, Blei, Aluminium und Titan sowie diese Metalle enthaltende Legierungen wie z. B. (Edel-)Stahl, Messing und Bronze.

Die obige Beschichtungszusammensetzung kann auch auf Oberflächen aus Oxiden, Carbiden, Siliciden, Nitriden, Boriden usw. von Metallen und Nichtmetallen aufgetragen werden, wie z. B. Oberflächen, die Metalloxide, Carbide wie Siliciumcarbid, Wolframcarbid und Borcarbid, Siliciumnitrid, Siliciumdioxid usw. umfassen, bzw. aus diesen bestehen.

Unter den Oberflächen aus (gegebenenfalls modifizierten) Naturstoffen wären insbesondere solche aus Naturstein (Sandstein, Marmor, Granit etc.), (gebranntem) Ton und Cellulosematerialien zu erwähnen, während selbstverständlich auch Oberflächen aus Beton, Keramik, Porzellan, Gips, Glas und Papier (einschließlich synthetischem Papier) mit den obigen Beschichtungszusammensetzungen in vorteilhafter Weise beschichtet werden können. Der Ausdruck "Glas" schließt hierbei alle Arten von Glas mit den unterschiedlichsten Zusammensetzungen ein, wie z. B. Natronkalkglas, Kaliglas, Borsilicatglas, Bleiglas, Bariumglas, Phosphatglas, optisches Glas, historisches Glas, usw.

Unter den Kunststoffen, die Oberflächen bilden, die mit den obigen Beschichtungszusammensetzungen beschichtet werden können, sind Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere und geschäumte Kunststoffe. Konkrete Beispiele für derartige Kunststoffe sind z. B.:

Homo- und Copolymere von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie z. B. Olefinen wie Ethylen, Propylen, Butenen, Pentenen, Hexenen, Octenen und Decenen; Dienen wie Butadien, Chloropren, Isopren, Hexadien, Ethylen-*norbornen* und Dicyclopentadien; aromatischen Vinylverbindungen wie z. B. Styrol und dessen Derivate (z. B. α -Methylstyrol, Chlorstyrol, Bromstyrol, Methylstyrol usw.); halogenierten Vinylverbindungen wie z. B. Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen; α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure und deren Derivate (insbesondere (Alkyl-) Estern, Amiden, Anhydriden, Imiden, Nitrilen und Salzen wie z. B. Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)acrylamid und Maleinsäureanhydrid); und Vinylacetat.

Polyester wie z. B. Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat; Polyamide wie z. B. Nylons; Polyimide; Polyurethane; Polyether; Polysulfone; Polyacetale; Epoxid-Harze; Polycarbonate; Polyphenylensulfide; (gegebenenfalls vulkanisierte) synthetische Kautschuke; (vulkanisierter) Naturkautschuk; Phenol-Formaldehyd-Harze; Phenol-Harnstoff-Harze; Phenol-Melamin-Harze; Alkyd-Harze; und Polysiloxane.

Selbstverständlich können derartige Kunststoffe die üblichen Kunststoff-Additive wie z. B. Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Verstärkungsmittel (z. B. (Glas-) Fasern), Stabilisatoren, Flammenschutzmittel, Inhibitoren, Gleitmittel usw. enthalten.

Die obigen Beschichtungszusammensetzungen eignen sich insbesondere für die Beschichtung von Bauwerken und Teilen davon; Fortbewegungs- und Transportmitteln und Teilen davon; Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teilen davon; Haushaltsgegenständen und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teilen davon; Ausrüstung, Geräten und Hilfsmitteln für Spiel, Sport und Freizeit und Teilen davon; sowie Geräten, Hilfsmitteln und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke. Konkrete Beispiele für derartige beschichtungsfähige Materialien bzw. Gegenstände werden im folgenden angegeben.

Bauwerke (insbesondere Gebäude) und Teile davon:

Innen- und Außenfassaden von Gebäuden, Fußböden und Treppen aus Naturstein, Beton usw., Fußbodenbeläge

aus Kunststoff, Teppichböden und Teppiche, Fußbodenleisten (Scheuerleisten), Fenster (insbesondere Fenster-
rahmen, Fensterbänke, Verglasungen aus Glas oder Kunststoff und Fenstergriffe), Jalousien, Rollos, Türen,
Türgriffe, Armaturen in Küche, Bad und WC, Duschkabinen, Sanitärzellen, WC-Kabinen, Rohre (und insbeson-
dere Abflußrohre, bei denen die Schmutzablagerung vermieden werden soll), Heizkörper, Spiegel, Lichtschalter,
Wand- und Bodenkacheln, Beleuchtung, Briefkästen, Dachziegel, Dachrinnen, Regenrinnen, Antennen, Satellit-
tenschüsseln, Handläufe von Geländern und Rolltreppen, Architekturverglasung, Sonnenkollektoren, Winter-
gärten, Wände von Aufzügen; Denkmäler, Skulpturen und allgemein Kunstwerke aus Naturstein, (z. B. Granit,
Marmor), Metall etc., insbesondere solche, die im Freien aufgestellt sind.

Fortbewegungs- und Transportmittel (z. B. Pkw, Lkw, Omnibus, Motorrad, Moped, Fahrrad, Eisenbahn,
Straßenbahn, Schiff und Flugzeug) und Teile davon:

Scheinwerfer, Innen- und Außenspiegel, Windschutzscheiben, Heckscheiben, Seitenscheiben, Schutzbleche von
Fahrrädern und Motorrädern, Kunststoffvisiere von Motorrädern, Instrumente von Motorrädern, Sitze, Sättel,
Türgriffe, Lenkräder, Reifenfelgen, Tankstutzen (insbesondere für Diesel), Nummernschilder, Gepäckträger,
Dachcontainer für Pkws sowie Cockpits. Zum Beispiel führt die Außenbeschichtung von Kraftfahrzeugen dazu,
daß sich diese leichter reinigen (waschen) lassen.

Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung
sowie Teile davon:

Formen (z. B. Gießformen, insbesondere aus Metall), Schüttrichter, Einfüllanlagen, Extruder, Wasserräder, Wal-
zen, Transportbänder, Druckmaschinen, Siebdruckschablonen, Abfüllmaschinen, (Maschinen-) Gehäuse, Spritz-
gußteile, Bohrköpfe, Turbinen, Rohre (innen und außen), Pumpen, Sägeblätter, Abdeckungen (z. B. für Waagen),
Tastaturen, Schalter, Knöpfe, Kugellager, Wellen, Schrauben, Displays, Solarzellen, Solaranlagen, Werkzeuge,
Werkzeuggriffe, Flüssigkeitsbehälter, Isolatoren, Kapillaren, Linsen, Laboreinrichtungen (z. B. Chromatogra-
phiesäulen und Abzüge) und Computer (insbesondere Gehäuse und Monitorscheiben).

Haushaltsgegenstände und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teile davon:

Möbelfurniere, Möbelleisten, Mülleimer, WC-Bürsten, Tischdecken, Geschirr (z. B. aus Porzellan und Steingut),
Glaswaren, Bestecke (z. B. Messer), Tablett, Pfannen, Töpfe, Backformen, Kochutensilien (z. B. Kochlöffel,
Raspeln, Knoblauchpressen usw.), Kochmulden, Heizplatten, Backöfen (innen und außen), Blumenvasen, Abdek-
kungen von Wanduhren, TV-Geräte (insbesondere Bildschirme), Stereo-Anlagen, Gehäuse von (elektrischen)
Haushaltsgeräten, Bildverglasungen, Christbaumkugeln, Tapeten, Lampen und Leuchten, Polstermöbel, Gegen-
stände aus Leder.

Insbesondere führt die Beschichtung von Möbeln dazu, daß sich diese leichter reinigen lassen und keine
Flecken auf der Oberfläche zeigen.

Ausrüstung, Geräte und Hilfsmittel für Spiel, Sport und Freizeit:

Gartenmöbel, Gartengeräte, Gewächshäuser (insbesondere Verglasungen), Werkzeuge, Spielplatzgeräte (z. B.
Rutschen), Bälle, Luftmatratzen, Tennisschläger, Tischtennisschläger, Tischtennisplatten, Skis, Snowboards,
Surfboards, Golfschläger, Hanteln, Sitzgelegenheiten in Parks, Spielplätzen usw., Motorradkleidung, Motorrad-
helme, Skianzüge, Skistiefel, Skibrillen, Sturzhelme für Skifahrer, Taucherkleidung und Taucherbrillen.

Geräte, Hilfsmittel und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke:

Prothesen (insbesondere für Gliedmaßen), Implantate, Katheter, künstliche Darmausgänge, Zahnspangen, Zahn-
ersatz, Brillen (Gläser und Gestelle), medizinische Bestecke (für Operationen und Zahnbehandlungen), Gipsver-
bände, Fieberthermometer und Rollstühle, sowie ganz allgemein Krankenhauseinrichtungen zwecks Verbesse-
rung (u. a.) der Hygiene.

Neben den obigen Gegenständen können natürlich auch andere Gegenstände und Teile davon vorteilhaft mit
den obigen Beschichtungszusammensetzungen beschichtet werden, wie z. B. Schmuck, Münzen, Kunstwerke
(z. B. Gemälde), Bucheinbände, Grabsteine, Urnen, Schilder (z. B. Verkehrsschilder), Leuchtreklamen, Ampelan-
lagen, CDs, Schlechtwetterkleidung, Textilien, Postkästen, Telefonhäuschen, Wartehäuschen für öffentliche
Verkehrsmittel, Schutzbrillen, Schutzhelme, Raketen, Innenseiten von Lebensmittelverpackungen und Ölbehäl-
tern, Folien (z. B. für die Verpackung von Lebensmitteln), Telefonapparate, Dichtungen für Wasserhähne, ganz
allgemein alle Gegenstände, die aus Gummi hergestellt sind, Flaschen, licht-, wärme- oder druckempfindliche
Aufzeichnungsmaterialien (vor oder nach der Aufzeichnung, z. B. Photos) und Kirchenfenster, sowie Gegenstän-
de (z. B. aus Stahlblech), die Graffiti ausgesetzt sind (z. B. Äußeres und Inneres von Eisenbahnwaggons, Wände
von U- und S-Bahnhaltestellen usw.).

Bei den obigen Elementen M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensy-
stems der Elemente handelt es sich z. B. um mindestens ein aus Silicium, Aluminium, Bor, Zinn, Zirkonium, Titan,
Vanadium und Zinn ausgewähltes Element, wobei Si, Al, Ti und Zr bevorzugt sind und Si besonders bevorzugt
ist. Insbesondere sind vorzugsweise 75 bis 100 und besonders bevorzugt 90 bis 100% aller Zentralatome der in
der Beschichtungszusammensetzung vorliegenden Polykondensate Silicium-, Aluminium-, Titan- und/oder Zir-
koniumatome.

Üblicherweise sind an mindestens 0,1% (vorzugsweise mindestens 0,5% und insbesondere mindestens 1%)
aller in den obigen Polykondensaten vorhandenen Zentralatome M organische Gruppen G gebunden, die
vorzugsweise mindestens 3 (bevorzugter mindestens 4 und insbesondere mindestens 5) aliphatische Kohlenstoff-
atome aufweisen, an die jeweils mindestens ein und vorzugsweise mindestens zwei Fluoratom gebunden sind.
Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Gruppen G um teilweise fluorierte Alkyl- und/oder Alkenylgruppen. Bei
diesen Gruppen kann es sich z. B. auch um von fluorierten Alkan- und Alkensäuren abgeleitete Gruppen
handeln. In diesem Fall können sie z. B. durch Chelatbildung der entsprechenden Säure mit einer zur Hydrolyse
befähigten Ausgangsverbindung von z. B. Al, Ti oder Zr in die Polykondensate eingeführt worden sein und die
obige Verbindungsgruppe A ist somit eine Chelat-bildende Gruppe, die zu der Struktur



führt.

Beispiele für teilweise fluorierte Gruppen G, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können (und erfindungsgemäß auch bevorzugt sind) sind Gruppen, die über aliphatische Kohlenstoffatome verfügen, an die insgesamt 2 bis 30 (vorzugsweise 3 bis 25, noch bevorzugter 5 bis 20 und besonders bevorzugt 8 bis 18) Fluoratome gebunden sind, und die (zumindest im Fall der direkten Bindung von G an M) jeweils durch mindestens 2 Atome (vorzugsweise Kohlenstoffatome) vom Zentralatom M getrennt sind.

In der oben angegebenen Zahl der Fluoratome, die an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, sind diejenigen Fluoratome nicht berücksichtigt, die gegebenenfalls in anderer Weise, z. B. an aromatische Kohlenstoffatome, gebunden sind (z. B. im Fall von C_6F_4). Es ist auch möglich, daß sich ein oder mehrere Fluoratome an einem aliphatischen Kohlenstoffatom befinden, von dem eine Doppel- oder Dreifachbindung ausgeht. Insbesondere im Hinblick auf die Zugänglichkeit der entsprechenden Ausgangssubstanzen (d. h. der (teilweise) hydrolysierbaren Verbindungen der Elemente M) werden fluorhaltige Gruppen bevorzugt, die direkt an vorzugsweise Siliciumatome gebunden sind. Konkrete Beispiele für derartige fluorhaltige Gruppen sind z. B.:

- 20 $CF_3CH_2CH_2-$, $C_2F_5CH_2CH_2-$, $C_4F_9CH_2CH_2-$, $n-C_6F_{13}CH_2CH_2-$, $n-C_8F_{17}CH_2CH_2-$, $n-C_{10}F_{21}CH_2CH_2-$ und $i-C_3F_7O-(CH_2)_3-$.

Unter diesen Gruppen werden $n-C_6F_{13}CH_2CH_2-$, $n-C_8F_{17}CH_2CH_2-$ und $n-C_{10}F_{21}CH_2CH_2-$ besonders bevorzugt. Selbstverständlich können aber auch andere fluorhaltige Gruppen G erfindungsgemäß eingesetzt werden, ebenso wie Mischungen von unterschiedlichen fluorhaltigen Gruppen G.

Bevorzugt befindet sich an mindestens einem Teil der Zentralatome M der Polykondensate auch mindestens eine (z. B. eine oder zwei) nicht-hydrolysierbare bzw. nicht-hydrolysierende organische Gruppe mit funktioneller Gruppierung Z. Unter "nicht-hydrolysierend" wird im vorliegenden Zusammenhang eine Gruppe verstanden, die zwar prinzipiell einer Hydrolyse zugänglich ist, aber unter den gegebenen Bedingungen bei der Herstellung der Polykondensate, der Beschichtung und der anschließenden Trocknung und/oder Härtung tatsächlich nicht hydrolysiert. Beispiele für die letztgenannten Gruppen können z. B. auch die obigen Chelat-bildenden Gruppen A einschließen. Bevorzugt sind an mindestens 0,1% und insbesondere mindestens 0,5% der Zentralatome M in den Polykondensaten jeweils eine oder zwei (vorzugsweise eine) nicht-hydrolysierbare bzw. nicht-hydrolysierende Gruppen (zusätzlich zu den Gruppen G) gebunden. Diese Gruppen können z. B. ausgewählt werden aus funktionalisiertem (substituierten) Alkyl (insbesondere C_1-4 -Alkyl, wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C_2-4 -Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C_2-4 -Alkynyl, wie z. B. Ethinyl und Propinyl) und funktionalisiertem Aryl (insbesondere C_6-10 -Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei auch die von Alkylgruppen und Arylgruppen verschiedenen Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten (z. B. Chlor, Brom, Hydroxy, Alkoxy, Epoxy, (gegebenenfalls substituiertes) Amino usw.) aufweisen können. Die obigen Alkylreste schließen auch die entsprechenden cyclischen und Aryl-substituierten Reste, wie z. B. Cyclohexyl und Benzyl, ein, während die Alkenyl- und Alkynylgruppen ebenfalls cyclisch sein können und die genannten Arylgruppen auch Alkarylgruppen (wie z. B. Toly und Xylyl) mit einschließen sollen. Besonders bevorzugte Gruppen sind Gruppen, die über eine (gegebenenfalls mehrfach) ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verfügen und/oder eine hochreaktive funktionelle Gruppe wie z. B. Epoxy aufweisen. Unter den ungesättigten Gruppen sind insbesondere zu erwähnen Gruppen, die über einen (Meth)acryloxyrest (insbesondere einen (Meth)acryloxy- C_1-4 -Alkylrest wie z. B. (Meth)acryloxypropyl) verfügen. Die Anwesenheit derartiger Gruppen in den entsprechenden Polykondensaten hat den Vorteil, daß nach der Beschichtung mit der Beschichtungsflüssigkeit eine zweifache Härtung erfolgen kann, nämlich eine Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen Z (z. B. eine thermisch oder photochemisch induzierte Verknüpfung der ungesättigten organischen Reste durch (radikalische) Polymerisation oder eine Ringöffnungspolymerisation im Falle von Epoxidringen) und eine thermische Vervollständigung der Polykondensation (z. B. durch Wasserabspaltung aus noch vorhandenen M-OH-Gruppen). Selbstverständlich können in den Polykondensaten auch nicht-funkionalisierte Alkyl- und Arylgruppen an Zentralatomen M anwesend sein, insbesondere auch solche, die von langkettigen gesättigten (aber auch ungesättigten) Fettsäuren abgeleitet sind (in diesem Falle vorzugsweise über eine Chelat-bildende Gruppe A an das Zentralatom gebunden).

Bei den zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Beschichtungszusammensetzung bzw. Polykondensate verwendeten (teilweise) hydrolysierbaren Ausgangsverbindungen handelt es sich um solche von Elementen der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems. Selbstverständlich können zusätzlich auch andere hydrolysierbare Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere solche von Elementen der Hauptgruppen I und II des Periodensystems (z. B. Na, K, Ca und Mg) und der Nebengruppen V bis VIII des Periodensystems. Vorzugsweise machen die soeben genannten Verbindungen aber nicht mehr als 10 und insbesondere nicht mehr als 5 Molprozent der insgesamt eingesetzten hydrolysierbaren monomeren Verbindungen aus.

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen in den Ausgangsverbindungen (die nicht notwendigerweise als monomere Verbindungen, sondern bereits als entsprechende Vorkondensate von Verbindungen eines oder mehrerer der Elemente M eingesetzt werden können) sind — teilweise abhängig vom Zentralatom M — Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_1-4 -Alkoxy, wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_6-10 -Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C_1-4 -Acy-

loxy, z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Acyl (z. B. Acetyl).

Neben den oben genannten hydrolysierbaren Gruppen können als weitere ebenfalls geeignete Gruppen erwähnt werden Wasserstoff und Alkoxyreste mit 5 bis 20, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen und Halogen- und Alkoxy-substituierte Alkoxygruppen (z. B. β -Methoxyethoxy).

Da die hydrolysierbaren Gruppen im fertigen Überzug praktisch nicht mehr vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse (und Kondensation) verlorengehen, wobei die Hydrolyseprodukte früher oder später möglicherweise auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden müssen (insbesondere wenn ein derartiges Hydrolyseprodukt in der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung auf das zu beschichtende Material oder dessen Bestandteile einen ungünstigen Einfluß ausüben würde), sind solche hydrolysierbare Gruppen besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z. B. niederen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanolen führen. Die letztgenannten hydrolysierbaren Gruppen sind auch deshalb bevorzugt, weil sie bei der Hydrolyse den pH-Wert praktisch nicht beeinflussen (im Gegensatz zu z. B. Halogen).

Neben den oben beschriebenen Polykondensaten und gegebenenfalls Wasser und Hydrolyseprodukten aus der Hydrolyse der Ausgangsverbindungen können in der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung auch andere Komponenten anwesend sein, die selbstverständlich keinen schädlichen Einfluß auf das zu beschichtende Material ausüben dürfen.

So wird die erfindungsgemäß eingesetzte Beschichtungszusammensetzung in den meisten Fällen ein Lösungsmittel zur Einstellung der Viskosität der Konservierungsflüssigkeit enthalten. Bei diesem Lösungsmittel kann es sich um Wasser und/oder organische Lösungsmittel handeln. Unter den organischen Lösungsmitteln sind herkömmliche Lösungsmittel für Lacke und insbesondere die niederen Alkohole wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und die Butanole, zu nennen, da diese in der Regel bereits als Nebenprodukte der Polykondensationsreaktion unter Verwendung der bevorzugten Ausgangsmaterialien (siehe oben) gebildet werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt werden, z. B. Mischungen aus den durch die Hydrolysereaktion gebildeten Nebenprodukten (z. B. Alkoholen) und anderen (vorzugsweise leicht flüchtigen) Lösungsmitteln wie z. B. Ethern, Ketonen, Estern und (aliphatischen oder aromatischen) Kohlenwasserstoffen. Der Gesamtfeststoffgehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung beträgt in der Regel 10 bis 75, vorzugsweise 15 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 Gewichtsprozent.

Insbesondere in dem Fall, wo zumindest ein Teil der nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen, die an Zentralatome M gebunden sind, über reaktive Mehrfachbindungen und/oder andere reaktive Gruppen (z. B. Epoxidringe) verfügt, kann die Beschichtungszusammensetzung auch Verbindungen enthalten, die mit derartigen Gruppen bzw. Gruppierungen im Rahmen einer thermisch oder photochemisch induzierten Reaktion reagieren können. Es kann sich somit z. B. beim Vorliegen von nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden organischen Gruppen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindung (wie z. B. (Meth)acryloxyalkyl-Gruppen) als zweckmäßig erweisen, der Beschichtungszusammensetzung organische ungesättigte Verbindungen zuzusetzen, die dann mit diesen ungesättigten Gruppen der Polykondensate copolymerisieren können. Beispiele für derartige ungesättigte organische Verbindungen sind Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure oder entsprechende Derivate (z. B. Ester, Amide, Nitrile) der soeben genannten Säuren.

Derartige Verbindungen können auch teil- oder perfluoriert sein. Ebenso können Verbindungen eingesetzt werden, die über (per)fluorierte Gruppen verfügen, welche während der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung bzw. der Polykondensate mit nicht-hydrolysierbaren bzw. nicht-hydrolysierenden nicht-fluorierten Gruppen reagieren und dabei fluorierte Gruppen liefern (z. B. durch Reaktion von S-H- oder N-H-Gruppen mit Hexafluorpropenoxid). Es ist auch möglich, die obigen organischen Verbindungen nicht als solche sondern in Form von Oberflächenmodifizierungsmitteln, die sich auf nanoskaligen Partikeln (z. B. Füllstoffteilchen) befinden, einzusetzen. Dadurch ist es möglich, nanoskalige Teilchen in homogener Verteilung in den endgültigen Überzug einzuverleiben. Diese Teilchen machen den Überzug z. B. abrieb- bzw. kratzbeständiger ohne die Transparenz zu beeinträchtigen. Hinsichtlich der Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen (keramischen) Teilchen kann z. B. auf die WO93/21127 verwiesen werden. Weiter kann z. B. im Fall des Vorliegens von Epoxid-haltigen organischen Gruppen an Zentralatomen M die Beschichtungsflüssigkeit Verbindungen enthalten, die mit den Epoxidringen eine (katalytische) Ringöffnungspolymerisation eingehen können, wie z. B. Hydroxyl- und Amingruppen-haltige Verbindungen (z. B. Phenole).

Durch Zusatz der oben genannten organischen Verbindungen, die mit an den Zentralatomen M der erfindungsgemäß verwendeten Polykondensate (vorzugsweise) vorhandenen funktionalisierten organischen Gruppen reagieren können, ist es möglich, die Eigenschaften des resultierenden Überzugs auf die speziellen Gegebenheiten (Art, Beschaffenheit und beabsichtigte Verwendung des zu beschichtenden Materials usw.) einzustellen.

Insbesondere wenn sich unter den organischen Gruppen in den Polykondensaten der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung solche mit ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen befinden, enthält die Beschichtungszusammensetzung vorzugsweise auch einen Katalysator für die thermisch und/oder photochemisch induzierte Härtung der auf das Substrat aufgetragenen Polykondensate. So kann z. B. die Zugabe eines Photopolymerisationsinitiators erfolgen. Als Photoinitiatoren können die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoyldimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

Als einsetzbare thermische Initiatoren kommen unter anderem organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroper-

oxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Im Falle der Anwesenheit von Epoxidringen können die üblichen Ringöffnungs-Katalysatoren in der Beschichtungszusammensetzung vorhanden sein, wie z. B. tertiäre Amine (z. B. Imidazol und dessen Derivate).

Die obigen Initiatoren werden der Beschichtungszusammensetzung in üblichen Mengen zugegeben. So kann beispielsweise einer Beschichtungszusammensetzung, die 30 bis 50 Gewichtsprozent Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z. B. 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge) zugesetzt werden.

Die hergestellte Beschichtungszusammensetzung kann entweder als solche oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z. B. der durch Hydrolyse der Alkoxide entstandenen Alkohole) und/oder nach Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels zwecks Viskositätsniedrigung mit dem zu beschichtenden Substrat in Kontakt gebracht werden. Spätestens vor der Verwendung der Beschichtungszusammensetzung können dieser noch übliche Additive zugegeben werden, wie z. B. Färbemittel (Pigmente, Farbstoffe, etc.), Oxidationsinhibitoren, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Füllstoffe und dergleichen.

Die gegebenenfalls (und vorzugsweise) mit einem Initiator und gegebenenfalls anderen Additiven versehene Beschichtungszusammensetzung wird dann mit dem Substrat in Berührung gebracht. Die Beschichtungszusammensetzung kann auf herkömmliche Art und Weise auf die zu beschichtenden Gegenstände bzw. Materialien aufgetragen werden. Obwohl die resultierenden Überzüge in der Regel sehr gut auf den Substraten haften, kann es sich in bestimmten Fällen empfehlen, vor der Beschichtung eine Oberflächenbehandlung (z. B. Corona-Behandlung, Behandlung mit einem Primer) durchzuführen. Übliche Beschichtungsverfahren sind z. B. Tauchen, Fluten, Ziehen, Gießen, Schleudern, Spritzen und Aufstreichen.

Nach der gegebenenfalls vorgenommenen Trocknung (vorzugsweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur) kann die Beschichtungszusammensetzung abhängig von der Art bzw. der Anwesenheit eines Initiators thermisch und/oder durch Bestrahlung in an sich bekannter Weise gehärtet werden.

Im Fall der thermischen Härtung liegen die Härtungstemperaturen vorzugsweise bei mindestens 50°C, insbesondere mindestens 90°C. Die maximale Härtungstemperatur wird unter anderem auch von der thermischen Belastbarkeit des zu beschichtenden Substrats bestimmt. Vorzugsweise werden Härtungstemperaturen von 250°C und insbesondere 180°C nicht überschritten.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung, die Polykondensate auf der Basis von einer oder mehreren zur hydrolytischen Polykondensation befähigten Verbindungen der Elemente M der Hauptgruppen III bis V und der Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente enthält, wobei in diesen Polykondensaten an mindestens einen Teil der Zentralatome M jeweils mindestens eine organische Gruppe G, die mindestens 2 aliphatische Kohlenstoffatome aufweist, an die jeweils mindestens ein Fluoratom gebunden ist, entweder direkt über eines der Kohlenstoffatome oder über eine Verbindungsgruppe A gebunden ist, zur Beschichtung von Oberflächen aus Metall, Kunststoffen, gegebenenfalls modifizierten Naturstoffen, Keramik, Beton, Ton und/oder Glas.

2. Verwendung nach Anspruch 1 für die Beschichtung von Bauwerken und Teilen davon; Fortbewegungs- und Transportmitteln und Teilen davon; Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teilen davon; Haushaltsgegenständen und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teilen davon; Ausrüstung, Geräten und Hilfsmitteln für Spiel, Sport und Freizeit und Teilen davon; sowie Geräten, Hilfsmitteln und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 als Wasser-, Öl-, Staub- und/oder Schmutz-abweisende Beschichtung.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 als Beschichtung zum Schutz vor Graffiti.

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 als Antireflex-Beschichtung.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 bei Trennproblemen, insbesondere in Formgebungsverfahren.

7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 als kratzfeste und/oder abriebfeste Beschichtung.

8. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente M aus Si, Al, B, Sn, Ti, Zr, V und Zn, insbesondere Si, Al, Ti und Zr, oder Mischungen dieser Elemente ausgewählt sind.

9. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,5% der Zentralatome M organische Gruppen G aufweisen.

10. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Gruppen G über mindestens 4 und vorzugsweise mindestens 5 aliphatische Kohlenstoffatome verfügen, an die jeweils mindestens ein und vorzugsweise mindestens zwei Fluoratom gebunden sind.

11. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Gruppen G um fluorierte Alkyl- und/oder Alkenylgruppen handelt.

12. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen G Gruppen umfassen, in denen 2 bis 30 Fluoratom an aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, die im Falle der direkten Bindung der Gruppe G durch mindestens 2 Atome von M getrennt sind.

13. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungsgruppe A einen Chelat-Komplex mit M bildet.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Chelat-Komplex M über mindestens zwei aus Sauerstoff- und Stickstoffatomen ausgewählte Atome der Gruppe A koordiniert ist.

15. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensate weiter an Zentralatomen M Gruppen aufweisen, die über mindestens eine funktionelle Gruppierung Z verfügen, die sich an der Bildung eines organischen Netzwerks, vorzugsweise durch Polymerisation, beteiligen kann.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung weiter mindestens eine organische Verbindung enthält, die mit den Gruppierungen Z reaktiv ist und vorzugsweise eine Polymerisationsreaktion damit eingehen kann. 5

17. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppierung Z aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen und Epoxidringen ausgewählt ist.

18. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung zusätzlich einen oder mehrere Katalysatoren, ausgewählt aus thermischen und photochemischen Polymerisationskatalysatoren und Katalysatoren für die Epoxid-Ringöffnungspolymerisation, enthält. 10

19. Verwendung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung weiter ein Lösungs- oder Dispergiermittel, vorzugsweise Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel, umfaßt. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.